

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 90101784.8

51 Int. Cl.⁵: **B01J 23/74, C07C 209/16,**
C07D 295/02, C07C 213/02

22 Anmeldetag: 30.01.90

39 Priorität: 04.02.89 DE 3903367

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.08.90 Patentblatt 90/33

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Irgang, Matthias, Dr.
Andreas-Hofer-Weg 41
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Schossig, Juergen, Dr.
Raiffeisenstrasse 16
D-6701 Fussgoenheim(DE)
Erfinder: Schroeder, Wolfgang, Dr.
Seebacher Strasse 51
D-6702 Bad Duerkheim(DE)
Erfinder: Winderl, Siegfried, Dr.
In der Neckarhelle 126
D-6900 Heidelberg(DE)

54 **Katalysator und Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen.**

57 Katalysatoren, deren aktive Masse neben 20 bis 85 Gew.% sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO und jeweils 1 bis 40 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts und Nickels, berechnet als CoO bzw. NiO, enthält und ein Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen.

EP 0 382 049 A1

Katalysator und Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren, deren aktive Masse neben 20 bis 85 Gew.% sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO und jeweils 1 bis 40 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts und Nickels, berechnet als CoO bzw. NiO , enthält.

Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur katalytischen, hydrierenden Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff, bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck.

Aus der DE-A-19 53 263 ist es bekannt, Amine durch die hydrierende Aminierung der entsprechenden Alkohole an Cobalt, Nickel und Kupfer enthaltenden Trägerkatalysatoren herzustellen. Als Trägermaterial wird in diesen Katalysatoren Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid verwendet. Mit diesen Katalysatoren lassen sich gute Umsätze erzielen, vorausgesetzt, es werden relativ hohe Temperaturen und Drucke angewandt. Wird bei tieferen Temperaturen und Drucken gearbeitet, so geht bei diesen Katalysatoren der Umsatz stark zurück, und das gleiche gilt für die Selektivität dieser Katalysatoren bei der Herstellung bestimmter Aminierungsprodukte.

Nach der Lehre der EP-A-254 335 werden $Ni/Co/Ru$ -Katalysatoren auf Aluminiumoxid- oder Siliciumdioxid-Trägern, welche zusätzlich noch Halogenide in ihrer aktiven Masse enthalten, zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen verwendet. Doch auch mit diesen Katalysatoren werden bei $200^\circ C$ und einem Druck von 55 bar nur Umsätze von maximal 61 % erzielt, wobei das Reaktionsprodukt bis zu ca. 90 % aus primären Aminen besteht. Dialkylamine können mit diesem Katalysator nur in geringen Mengen erhalten werden.

In der US-A 4 151 204 sind Katalysatoren zur speziellen Herstellung von Aminoalkoholen beschrieben. Diese Katalysatoren, welche aus einem Metall wie Cobalt, Nickel oder Kupfer, bevorzugt aus Nickel oder Cobalt bestehen, können zusätzlich noch mit unter anderem geringen Mengen an Zirkonium dotiert sein, wobei das Zirkonium bezüglich des Nickels oder Cobalts in einem Atomverhältnis von 0,005 bis 0,2 zugesetzt wird. Höhere Zirkoniumgehalte führen nach der Lehre dieser Patentschrift zu Nebenreaktionen wie der Zersetzung der Produkte.

Da Amine vielfältig genutzte und in großen Mengen benötigte Zwischenprodukte der chemischen Industrie sind, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die Wirtschaftlichkeit bisheriger Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen zu verbessern. Zu diesem Zweck sollten Katalysatoren gefunden werden, die es erlauben, die hydrierende Aminierung von Alkoholen auch bei relativ niedrigen Temperaturen und Drucken mit hohem Umsatz, guter Ausbeute und Selektivität durchzuführen.

Dementsprechend wurden Katalysatoren gefunden, deren aktive Masse neben 20 bis 85 Gew.% sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO und jeweils 1 bis 40 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts und Nickels, berechnet als CoO bzw. NiO , enthält.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur katalytischen, hydrierenden Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff, bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator einen der in den Ansprüchen definierten Katalysatoren verwendet.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren bevorzugt in Form von Vollkatalysatoren eingesetzt. Mit dem Begriff "Vollkatalysator" wird ein Katalysator bezeichnet, der im Gegensatz zu einem Trägerkatalysator nur aus katalytisch aktiver Masse besteht. Vollkatalysatoren können dergestalt eingesetzt werden, daß man die katalytisch aktive, zu Pulver vermahlene Masse in das Reaktionsgefäß einbringt oder, daß man die katalytisch aktive Masse nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung als Katalysatorformkörper - beispielsweise als Kugeln, Zylinder, Ringe, Spiralen - im Reaktor anordnet.

Die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen Katalysatoren enthält neben sauerstoffhaltigen Verbindungen des Zirkoniums, sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts, Nickels und Kupfers.

Da sich die Konzentrationsangaben jeweils - falls nicht anders angegeben - auf die katalytisch aktive Masse des Katalysators beziehen, wird die katalytisch aktive Masse des Katalysators im folgenden als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile Zirkonium, Cobalt, Nickel und Kupfer im Katalysator, jeweils berechnet als ZrO_2 , CoO , NiO bzw. CuO , nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff, definiert.

Im allgemeinen beträgt der Zirkoniumoxidgehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren zwischen 20 und 85, bevorzugt 70 bis 80 Gew.%.

Die anderen Komponenten Cobalt, Nickel und Kupfer sind im allgemeinen insgesamt in Mengen von 15 bis 80, bevorzugt 15 bis 60, insbesondere 15 bis 50 Gew.% in der katalytisch aktiven Masse enthalten.

Bevorzugte Katalysatoren enthalten in ihrer katalytisch aktiven Masse 20 bis 85 Gew.% sauerstoffhaltige Zirkoniumverbindungen, 1 bis 30 Gew.% sauerstoffhaltige Kupferverbindungen und jeweils 1 bis 40 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts und Nickels.

Besonders bevorzugt unter den erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren sind solche, welche in der aktiven Masse neben 70 bis 80 Gew.% sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen, 1 bis 10 Gew.% sauerstoffhaltige Kupferverbindungen und jeweils 5 bis 20 Gew.% sauerstoffhaltige Cobalt- und Nickelverbindungen enthalten.

Zur Herstellung der Vollkatalysatoren sind verschiedenerlei Verfahrensweisen möglich. Sie sind beispielsweise durch Anteilen pulvriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten Zirkonium, Cobalt, Nickel und Kupfer mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern der so erhaltenen Masse erhältlich.

Im allgemeinen werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Cobalt-, Nickel- und Kupferkomponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wäßrigen Salzlösung mittels Mineralbasen in Gegenwart einer Aufschlammung einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als schwerlösliche, sauerstoffhaltige Zirkoniumverbindungen können beispielsweise Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxydhydrat, Zirkoniumphosphate-, -borate und -silikate Verwendung finden. Die Aufschlammungen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen können durch Suspendieren feinkörniger Pulver dieser Verbindungen in Wasser unter kräftigem Rühren hergestellt werden, vorteilhaft werden diese Aufschlammungen durch Ausfällen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen aus wäßrigen Zirkoniumsalzlösungen mittels Mineralbasen erhalten.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wäßrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wäßrigen Mineralbase, insbesondere einer Alkalimetallbase - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid - versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Die Art der verwendeten Salze ist im allgemeinen nicht kritisch - da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, daß bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

Erfindungsgemäße Katalysatoren mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind dadurch erhältlich, daß man einen Teil der Zirkoniumkomponente des Katalysators, zweckmäßigerweise aus einer wäßrigen Zirkoniumsalzlösung, separat in einer Fällungsapparatur durch Zugabe wäßriger Mineralbasen fällt. Auf das so erhaltene, vorzugsweise frisch gefällte Zirkoniumoxyd-Hydrat, kann dann der restliche Teil der Zirkoniumkomponente des Katalysators zusammen mit den anderen katalytisch aktiven Komponenten in einer Mischfällung gefällt werden, wie oben beschrieben wurde. Dabei erweist es sich in der Regel als besonders zweckmäßig 10 bis 80 Gew.% vorzugsweise 30 bis 70 Gew.% und insbesondere 40 bis 60 Gew.% der Gesamtzirkoniummenge der katalytisch aktiven Masse vorzufällen.

Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der genannten Metalle. Es kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überläßt.

Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden wie üblich zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren weiterverarbeitet. Nach dem Waschen werden sie im allgemeinen bei 80 bis 200 °C, vorzugsweise bei 100 bis 150 °C, getrocknet und danach calciniert. Die Calcinierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C, vorzugsweise bei 400 bis 600 °C, insbesondere bei 450 bis 550 °C ausgeführt.

Nach der Calcinierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, daß man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße instellt oder daß man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Tablettenpresse zu Formlingen verpreßt und tempert. Die Temperaturn Temperaturen entsprechen dabei im allgemeinen den Temperaturen bei der Calcinierung.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren werden als solche gelagert und ggf. gehandelt. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen werden sie üblicherweise vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden. Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren im allgemeinen zunächst bei 150 bis 200 °C über einen Zeitraum von 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-/Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei 200 bis 300 °C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so daß diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren eignen sich insbesondere als Katalysatoren zur hydrierenden Aminierung aliphatischer Alkohole. Bei dieser Reaktion werden Alkohole in Gegenwart eines Aminierungsmittels -z.B. Ammoniak, Mono- oder Dialkylamine - und in Gegenwart von Wasserstoff mit Hilfe eines wie ein Hydrier-/Dehydrierkatalysator wirkenden Katalysators in die entsprechenden Amine umgewandelt. Zum Reaktionsmechanismus dieser Reaktion wird angenommen, daß der eingesetzte Alkohol zunächst zur entsprechenden Carbonylverbindung dehydriert wird, diese dann mit Ammoniak oder dem Amin zu dem entsprechenden Azomethin oder Enamin kondensiert, welches dann im letzten Schritt der Reaktionsfolge zu dem entsprechenden Amin hydriert wird. Daraus folgt, daß bei der hydrierenden Aminierung anstelle der Alkohole auch die ihnen entsprechenden Carbonylverbindungen mit dem gleichen Erfolg eingesetzt werden können. Der Einsatz von Carbonylverbindungen in die hydrierende Aminierung ist somit der Anwendung der entsprechenden Alkohole äquivalent. Lediglich aufgrund ihrer leichten Verfügbarkeit und Preiswürdigkeit werden Alkohole im allgemeinen bevorzugt zu dieser Reaktion verwendet.

Als Ausgangsstoffe eignen sich praktisch alle primären und sekundären aliphatischen Alkohole. Die aliphatischen Alkohole können geradkettig, verzweigt oder cyclisiert sein. Sekundäre Alkohole werden ebenso aminiert wie primäre Alkohole. Hinsichtlich der Kohlenstoffzahl der aminierbaren Alkohole sind bisher ebenfalls keine Beschränkungen bekannt. Die Alkohole können ferner Substituenten tragen, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy- oder Alkylendioxygruppen. Sollen mehrbasische Alkohole aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Alkohole aminiert: Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Cyclohexanol, Ethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, Hexanolamin, Diethanolamin, N-Alkyldiethanolamine, Diisopropanolamin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, 4,4'-Bishydroxycyclohexylpropan-(2,2), Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether und Polybutylenglykolether. Die letztgenannten Polyalkylenglykolether werden bei der erfindungsgemäßen Umsetzung durch Umwandlung ihrer freien Hydroxylgruppen zu den entsprechenden Aminen umgewandelt.

Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung von Alkoholen können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische oder cycloaliphatische Amine verwendet werden.

Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel werden die alkoholischen Hydroxylgruppen zunächst in freie Aminogruppen (-NH₂) umgewandelt. Die so gebildeten primären Amine können mit weiterem Alkohol zu den entsprechenden sekundären Aminen und diese wiederum mit weiterem Alkohol zu den entsprechenden, symmetrischen tertiären Aminen reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen - Druck, Temperatur, Reaktionszeit - lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine darstellen.

Aus mehrbasischen Alkoholen lassen sich auf diese Weise durch intramolekulare hydrierende Aminierung cyclische Amine wie Pyrrolidine, Piperidine, Piperazine und Morpholine herstellen.

Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden. Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin verwendet. Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Diisopropylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin und Cyclohexylamin.

Das Aminierungsmittel kann bezüglich der zu aminierenden alkoholischen Hydroxylgruppe in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden. Bevorzugt wird jedoch mit einem Überschuß an Aminierungsmittel gearbeitet und zwar im allgemeinen mit einem mehr als 5molaren Überschuß pro Mol zu aminierender

alkoholischer Hydroxylgruppe. Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 5 bis 250-fachen, bevorzugt 10 bis 100-fachen, insbesondere 25 bis 80-fachen molaren Überschuß pro Mol umzusetzender alkoholischer Hydroxylgruppen eingesetzt. Höhere Überschüsse sowohl an Ammoniak als auch an primären oder sekundären Aminen sind möglich.

5 Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 NI, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 200 NI pro Mol Alkoholkomponente zugeführt.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen ohne zusätzliches Lösungsmittel. Bei der Umsetzung hochmolekularer, hochviskoser oder bei Raumtemperatur fester Ausgangsverbindungen oder Produkte kann es vorteilhaft sein, ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglykoldimethylether mitzuverwenden.

10 Üblicherweise arbeitet man bei der Umsetzung bei Temperaturen oberhalb 100 °C, besonders oberhalb 170 °C und bevorzugt den Temperaturbereich von 180 bis 230 °C. Im allgemeinen wird die Reaktion bei einem Druck von mehr als 10 bar ausgeführt, bevorzugt werden jedoch Drucke von 30 bis 400 bar, insbesondere von 30 bis 300 bar angewandt.

15 Die Anwendung höherer Temperaturen und eines höheren Gesamtdruckes ist möglich. Der Gesamtdruck im Reaktionsgefäß, welches sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, der Alkoholkomponente und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie ggf. des mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck eingestellt.

20 Es kann für die Selektivität des vorliegenden Verfahrens vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

Praktisch geht man bei der Durchführung der Umsetzung im allgemeinen so vor, daß man dem 25 Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt von außen beheizten Festbettreaktor befindet, bei der gewünschten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Druck den Alkohol und das Aminierungsmittel simultan zuführt. Dabei belastet man den Katalysator im allgemeinen mit 0,02 bis 0,5, bevorzugt 0,05 bis 0,3 und besonders bevorzugt mit 0,08 bis 0,15 l Alkohol pro Liter Katalysator und Stunde. Hierbei ist es zweckmäßig, die Reaktanten bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen und zwar 30 bevorzugt auf die Reaktionstemperatur.

Der Reaktor kann sowohl in der Sumpf- als auch in der Rieselfahrweise betrieben werden, d.h. man kann die Reaktanten sowohl von unten nach oben als auch von oben nach unten durch den Reaktor leiten. Es versteht sich von selbst, daß sich das Verfahren sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen läßt. In beiden Fällen kann das überschüssige Aminierungsmittel zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden. Ist der Umsatz bei der Reaktion nicht vollständig, so kann das nicht 35 umgesetzte Ausgangsmaterial ebenfalls in die Reaktionszone zurückgeführt werden.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nach dem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, das überschüssige Aminierungsmittel und der Wasserstoff entfernt und die erhaltenen aminierten Produkte durch Destillation, Flüssigextraktion oder Kristallisation gereinigt. Das überschüssige Aminierungsmittel und 40 der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht oder nicht vollständig umgesetzte Alkoholkomponente.

Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus 45 diesem entfernt.

Die auf diese Weise erhältlichen Amine finden u.a. als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln sowie von Vulkanisationsbeschleunigern Verwendung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Katalysatoren gegenüber den herkömmlichen Trägerkatalysatoren zur hydrierenden Aminierung von 50 Alkoholen auf der Basis von Aluminiumoxid-Trägern, gemäß DE-A-19 53 263, wird insbesondere in den Beispielen 1 und 2 evident. Mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich im Vergleich zu den herkömmlichen Katalysatoren bei wesentlich niedrigeren Drucken wesentlich höhere Umsätze und im Falle der Beispiele 1 und 2 wesentlich höhere Selektivitäten bei der Morpholinherstellung erzielen. Der Vergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Vollkatalysator A und dem nach dem Imprägnierverfahren hergestellten 55 Zirkoniumdioxid-Trägerkatalysator B, welche ansonsten die gleiche Elementzusammensetzung haben, macht deutlich, daß in den erfindungsgemäßen Katalysatoren, nicht einfach der Aluminiumoxid-Träger gegen einen Zirkoniumdioxid-Träger ausgetauscht wurde, sondern, daß die sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen Bestandteil der katalytisch aktiven Masse sind und diese Zirkoniumverbindungen in dieser Form

wichtig für die vorteilhaften Eigenschaften des Katalysators sind.

Beispiele

5

Die folgenden Beispiele 1 und 2 wurden mit einem erfindungsgemäß hergestellten Vollkatalysator (Katalysator A), einem erfindungsgemäßen Trägerkatalysator (Katalysator B) und zum Vergleich mit einem Katalysator gemäß DE-A-19 53 263 (Katalysator C) ausgeführt.

In sämtlichen Beispielen beziehen sich die Ausbeuteangaben auf das umgesetzte Ausgangsmaterial.

10

Katalysatorherstellung

15 Katalysator A

Eine Lösung aus Zirkonium-, Kupfer(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)salzen wurde simultan mit Natriumcarbonatlösung einer Dichte von 1,208 kg/l in eine Fällungsapparatur gepumpt, in der sich frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes Zirkoniumoxid befand. Der pH-Wert der Lösung wurde während der Fällung auf 6,0 konstant gehalten und nach Verbrauch der Metallsalzlösung auf 7,5 angehoben. Der Niederschlag wurde gewaschen, bei 120 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet und bei 400 °C bis zur Gewichtskonstanz calciniert. Die erhaltene Katalysatorrohmasse wurde vermahlen, mit 3 Gew.% Graphit vermischt, tablettiert und nochmals bei 520 °C 3 h calciniert.

Zusammensetzung:

- 25 76 Gew.% Zr, ber. als ZrO_2
- 4 Gew.% Cu, Ber. als CuO
- 10 Gew.% Co, ber. als CoO
- 10 Gew.% Ni, ber. als NiO

30

Katalysator B

Eine reiner, durch Extrudieren hergestellter Zirkoniumdioxidträger wurde mit einer Cobalt-, Kupfer- und Nickelnitrat jedoch keine Zirkoniumverbindung enthaltenden Lösung getränkt und nach der Tränkung bei 120 °C getrocknet. Dieses Vorgehen wurde mehrmals wiederholt. Nach der abschließenden Calcinierung bei 520 °C betrug die Zusammensetzung:

- 35 76 Gew.% Zr, ber. als ZrO_2
- 4 Gew.% Cu, ber. als CuO
- 10 Gew.% Co, ber. als CoO
- 40 10 Gew.% Ni, ber. als NiO

Katalysator C

Ein in DE-B-19 53 263 genannter Katalysator wurde analog der Verfahrensweise bei der Herstellung von Katalysator B durch wiederholte Tränkung eines extrudierten Aluminiumoxidträgers mit der zur Herstellung von Katalysator B verwendeten Cobalt-, Kupfer- und Nickelnitratlösung hergestellt. Nach der Calcinierung bei 520 °C hatte der Katalysator die Zusammensetzung:

- 45 76 Gew.% Al, ber. als Al_2O_3
- 50 4 Gew.% Cu, ber. als CuO
- 10 Gew.% Co, ber. als CoO
- 10 Gew.% Ni, ber. als NiO

55 Beispiel 1

Hydrierend Aminierung von Diethylenglykol

Ein mit 500 cm³ des entsprechenden, vorreduzierten Katalysators gefüllter Reaktor wurde stündlich mit 90 cm³ Diethylenglykol und 350 cm³ flüssigem Ammoniak beschickt. Die Katalysatortemperatur wurde auf eine Temperatur von 200 °C und der Druck im Reaktor, durch gleichzeitiges Aufpressen von Wasserstoff, auf 30 bar eingestellt. Aus dem Reaktionsaustrag wurde nach dessen Entspannung überschüssiges Ammoniak abdestilliert. Die Analyse der mit den Katalysatoren A, B und C erhaltenen Reaktionsausträge ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1

	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C
Umsatz von Diethylenglykol [%]	89,5	71,1	49,7
Ausbeute an			
a) Aminoethoxyethanol [%]	10,0	22,7	65,9
b) Morpholin [%]	82,5	58,3	28,2

Beispiel 2

Hydrierende Aminierung von Diethylenglykol

Die Umsetzung wurde analog zu Beispiel 1 ausgeführt, jedoch wurde ein Druck von 200 bar im Reaktionsgefäß eingestellt. Mit den Katalysatoren A, B und C wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 2

	Katalysator A	Katalysator B	Katalysator C
Umsatz von Diethylenglykol [%]	99,7	85,8	81,5
Ausbeute an			
a) Aminoethoxyethanol [%]	0,5	15,6	21,9
b) Morpholin [%]	92,8	62,9	66,7

Beispiel 3

Hydrierende Aminierung von n-Butanol

Analog Beispiel 1 wurden am Katalysator A stündlich 90 cm³ n-Butanol mit 300 cm³ flüssigem Ammoniak bei einer Temperatur von 180 °C und bei einem Druck von 30 bar umgesetzt.
Umsatz von n-Butanol: 92 %.

Ausbeute:

- a) n-Butylamin 51 %
- b) Di-n-Butylamin 43 %
- c) Tri-n-Butylamin 5 %.

Beispiel 4

Hydrierende Aminierung von Tridecanol

5 Der Versuch von Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei anstelle von n-Butanol n-Tridecanol als Alkohol umgesetzt wurde.
Umsatz von Tridecanol: 99 %.

10 Ausbeute:

- a) n-Tridecylamin: 19 %
- b) Di-n-Tridecylamin: 72 %
- 15 c) Tri-n-Tridecylamin: 8 %.

Beispiel 5

20 Hydrierende Aminierung von Ethanolamin

Analog Beispiel 1 wurden am Katalysator A stündlich 30 cm³ Ethanolamin mit 300 cm³ flüssigem Ammoniak bei einer Temperatur von 220 °C und bei einem Druck von 30 bar umgesetzt.
Umsatz von Ethanolamin: 100 %.
25 Ausbeute an Piperazin: 92 %.

Beispiel 6

30 Hydrierende Aminierung von 2-Dimethylaminoethanol-1

In einem Reaktor wurden 1000 cm³ vorreduzierter Katalysator A stündlich mit 100 cm³ 2-Dimethylaminoethanol-1 und 2000 cm³ flüssigem Ammoniak belastet. Während der Umsetzung wurde eine
35 Temperatur von 120 °C und durch Aufpressen von Wasserstoff ein Druck von 250 bar eingestellt. Aus dem Reaktionsaustrag wurde überschüssiges Ammoniak abdestilliert.
Umsatz von 2-Dimethylaminoethanol-1: 90 %.
Ausbeute: 2-Dimethylaminoethylamin-1: 84 %.

40 Beispiel 7

Hydrierende Aminierung von N-Ethyldiethanolamin

45 Durch einen Festbettreaktor, der mit 5 l Katalysatorfüllung, bestehend aus 60 Volumenteilen Katalysator A und 40 Volumenteilen Füllkörpern beschickt worden war, wurden in der Rieselfahrweise bei einer Temperatur von 200 °C 0,1 l N-Ethyldiethanolamin/l Katalysator und Stunde und 5 l flüssiges Ammoniak/Stunde geleitet. Der Druck im Reaktor wurde durch Aufpressen von Wasserstoff auf 250 bar
50 eingestellt. Nach beendeter Reaktion wurde auf 20 bar entspannt und überschüssiges Ammoniak abdestilliert. Anschließend wurde auf Atmosphärendruck entspannt und das Reaktionsgemisch fraktionierend destilliert. Bei der Destillation wurde N-Ethylpiperazin in 99 %iger Reinheit gewonnen. Der Umsatz war vollständig.
Ausbeute: 79 %.

55 Beispiel 8

Hydrierende Aminierung von N-Butyldiethanolamin

N-Butylpiperazin wurde analog Beispiel 7 aus N-Butyldiethanolamin hergestellt und wurde in 99,5 %iger Reinheit erhalten. Der Umsatz war vollständig.

5 Ausbeute: 75 %.

Ansprüche

- 10 1. Katalysatoren, deren aktive Masse neben 20 bis 85 Gew.% sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 30 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO und jeweils 1 bis 40 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts und Nickels, berechnet als CoO bzw. NiO, enthält.
2. Katalysatoren nach Anspruch 1, deren aktive Masse neben 70 bis 80 Gew.% sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindungen, berechnet als ZrO_2 , 1 bis 10 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO und jeweils 5 bis 20 Gew.% sauerstoffhaltige Verbindungen des Cobalts und Nickels, berechnet als CuO, bzw. NiO, enthält.
- 15 3. Katalysatoren nach den Ansprüchen 1 oder 2, deren aktive Masse durch eine gemeinsame Fällung der wasserlöslichen Verbindungen der genannten Elemente mittels Mineralbasen und anschließende Trocknung und Temperung des erhaltenen Niederschlags erhältlich ist.
- 20 4. Katalysatoren nach den Ansprüchen 1 oder 2, deren aktive Masse durch die folgenden Maßnahmen
a) Ausfällen eines Teils der Zirkoniumkomponente aus einer wäßrigen Zirkoniumsalzlösung mittels Mineralbasen;
b) gemeinsame Fällung des restlichen Teils der Zirkoniumkomponente mit den übrigen Katalysatorkomponenten aus einer wäßrigen Lösung dieser Komponenten mittels Mineralbasen in Gegenwart des vorher in Stufe a) gefällten Zirkoniumoxidhydrats,
25 c) Waschen des Niederschlags, Trocknen und Tempern;
erhältlich ist.
5. Katalysatoren nach den Ansprüchen 1 oder 2, deren aktive Masse durch eine gemeinsame Fällung von wasserlöslichen Verbindungen des Cobalts, Nickels und Kupfers mittels Mineralbasen in Gegenwart einer vorgelegten, schwerlöslichen sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindung erhältlich ist.
- 30 6. Verfahren zur katalytischen, hydrierenden Aminierung von Alkoholen oder Carbonylverbindungen mit Aminierungsmitteln in Gegenwart von Wasserstoff, bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator einen Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 5
35 verwendet.

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 1784

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
A	US-A-4 772 750 (HABERMANN) ---		B 01 J 23/74
A	EP-A-0 017 651 (DOW CHEMICAL) ---		C 07 C 209/16
A	GB-A-2 148 287 (NIPPON SHOKUBAI) ---		C 07 D 295/02
D,A	EP-A-0 254 335 (BEROL KEMI) -----		C 07 C 213/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5)
			B 01 J C 07 C C 07 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19-03-1990	Prüfer LO CONTE C.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EP 514 692

92-391015/48 BASF AG	A60 B05 C03 E19 J04	BADI 91.05.18 *DE 4116367-A 91.05.18 91DE-4116367 (92.11.19) C07C 211/07, 209/16, 211/35
Amine(s) prepn. by gas phase reaction - by reacting an alkanol and a prim. amine or ammonia using a catalyst conlg. oxide(s) of copper and nickel and of zirconium and/or aluminium		
C92-173453	Addnl. Data: HARTIG J, SCHNUR R, SCHROEDER W	
<p>The prepn. of amines of formula (I) comprises reacting an alkanol of formula (II) with ammonia or a primary amine of formula (III) at 100-250°C and 1-100 bar in the gas phase using a catalyst, the catalytically active mass of which contains 5-100 wt. % of oxides of Cu and Ni in atom ratio 1:1-10:1 and zirconium oxide and/or aluminium oxide.</p> $R_2OH + R_3NH_2 \longrightarrow \begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2-N-R_3 \end{matrix} \quad (I)$ <p>(II) (III)</p> <p>$R_1 = H$ or R_2; $R_2 = 1-12C$ alkyl, 3-12C cycloalkyl, 2-12C alkoxyalkyl, opt. 1-8C alkyl- and/or 1-8C alkoxy-substd. aryl or 7-12C aralkyl; $R_3 = H$ or 1-12C alkyl.</p>		
A(8-C3) BC(10-B3A, 10-B3B, 10-B4B) E(10-B3B, 10-B4A, 10-B4C)		
<p>USE/ADVANTAGE</p> <p>(I) are intermediates in the prepn. of surfactants, pharmaceuticals, plant protecting agents and vulcanisates of accelerators. The process overcomes the disadvantages of previous processes, in which yields and selectivity were unsatisfactory. The catalyst ensures that amination proceeds to equilibrium and that there is, in general, a linear relationship between ammonia concn. and (I) concn.. Thus problems connected with recycling and reaction of undesired prods. to give (I) are simplified.</p> <p>PREFERRED CONDITIONS</p> <p>The catalytically active mass of the catalyst contains 20-85 wt. % ZrO_2 and/or Al_2O_3, 1-30 wt. % CuO, 1-30 wt. % NiO and 1-30 wt. % CoO. The reaction is carried out in the presence of H_2 and/or N_2.</p> <p>EXAMPLE</p> <p>A cylindrical reactor tube of 45 mm inner dia. was filled with 1 l of a catalyst consisting of (after activation) 55 wt. % Al_2O_3, 36 wt. % Cu and 7 wt. % Ni, placed on Raschig rings of stainless steel. Above the catalyst was a second layer of</p>		
DE4116367-A*		

Raschig rings. Activation was at 170°C with a gaseous mixt. of 90 vol. % N_2 and 10 vol. % H_2 . Most of the original copper oxide was reduced to the metal. The activation was carried out at atmospheric pressure.

After this first stage, the temp. was increased to 280°C in order to reduce the nickel. The temp. of the circulating heat exchange medium was reduced to 200°C. The pressure was then increased to 16 bar absolute and the amt. of circulating gasses set to 440 l gas per l catalyst per hr. (measured at 20°C and 16 bar). The amt. of circulating gasses was kept constant and ammonia was added to a concn. of 45 vol. % Sec. butanol (of purity 99.6%) was then added at a rate of 1 l/hr..

The exothermic reaction caused the temp. in the reactor to rise by 14°C above that of the thermostatted liquid in the reactor jacket. The reaction prod. was condensed and the circulating gas sepd.. The prod. contd. 89.4% monosecondary butyl amine, 8.1% di-secondary butyl amine, 2.0% sec. butanol and 0.5% by-prods. (7pp14010BDvgn00/0).

DE4116367-A

2a